

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002324442 A**(43) Date of publication of application: **08.11.02**

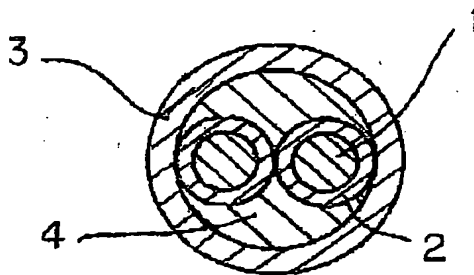
(51) Int. Cl.

**H01B 7/295****C08K 3/00****C08K 5/00****C08K 5/13****C08K 5/372****C08L101/00****H01B 3/00****H01B 3/28****H01B 3/44**(21) Application number: **2001130092**(22) Date of filing: **26.04.01**(71) Applicant: **HITACHI CABLE LTD**(72) Inventor:  
**KIMURA KAZUFUMI**  
**NAKAYAMA AKINARI**  
**SUGITA KEISUKE**  
**WATANABE KIYOSHI****(54) HALOGEN-FREE FLAME-RETARDANT ELECTRIC WIRE/CABLE**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a halogen-free flame-retardant electric wire/cable excellent in durability against corrosive gases such as NOX and SOX.

**SOLUTION:** In the halogen-free flame-retardant electric wire/cable, a plurality of conductors 1 each covered with an insulator 2, are assembled under the presence of a medium 4, covered further with a sheath 3, the sheath 3 is composed of a composition obtained by combining not more than 300 pts.wt. of halogen-free flame-retardant agent per rubber or plastics of 100 pts.wt., with addition of a hindered phenolic antioxidant and thioether-based antioxidant of 0.1-10. pts.wt. respectively.



COPYRIGHT: (C)2003,JPO

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] They are the non halogen fire retardancy electric wire and cable characterized by being the constituent which said insulator or said sheath mixed with the non halogen flame retarder below the 300 weight sections to rubber or the plastics 100 weight section in the non halogen fire retardancy electric wire and the cable which made the insulator or the sheath contain a non halogen flame retarder, and carried out 0.1-10 weight section addition of a hindered phenolic antioxidant and the thioether system antioxidant respectively.

[Claim 2] Said non halogen flame retarder is the non halogen fire retardancy electric wire and a cable according to claim 1 characterized by being the combination of one sort chosen from a metal hydroxide, a metal oxide compound, phosphorus compounds, a silicone compound, a boric-acid compound, a nitride, an expansibility graphite, and an in TEYUMESSENTO system flame retarder, or two sorts of compounds.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a non halogen fire retardancy electric wire and a cable excellent in the endurance over corrosive gas, such as a resistance to environment especially ozone, and the Chisso oxide (NOx), a sulfur oxide (SOx).

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the small non halogen flame retardant cable and cable of the environmental load which uses neither a polyvinyl chloride nor a halogen series flame retardant have spread quickly as the so-called Eko electric wire and cable. As for these non halogen flame retardant cables and cables, it is common that the resin constituent which mixed with non halogen flame retarders including a magnesium hydroxide so much is used for polyolefine as the insulator of an electric wire or a sheath of a cable.

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, according to the non halogen flame retardant cable and the cable with which the resin constituent which mixed with the conventional non halogen flame retarder so much is used When wiring in the closed space where electric contact, such as a switchboard and a transformation facility room, exists especially, the case where it is used for an automobile and a car when used as a lead wire -- local -- high-concentration NOx and SOx etc. -- when put to corrosive gas, there was a problem that stickiness arose on the front face of the bottom electric wire of a humid environment and a cable, and dew condensation under a heat-and-high-humidity environment arose. this -- a magnesium hydroxide -- NOx and SOx etc. -- if it reacts with corrosive gas, in order that a magnesium nitrate and magnesium sulfate may be generated and these may absorb the moisture in air, it is for producing stickiness and dew condensation.

[0003] Moreover, when the front face of an electric wire and a cable dried, there was a problem that the crystal of the magnesium nitrate and magnesium sulfate which were generated remained on a front face, and caused the fall of the appearance of an electric wire and a cable.

[0004] therefore, the purpose of this invention -- NOx and SOx etc. -- it is in offering a non halogen flame retardant cable and a cable excellent in the endurance over corrosive gas.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention may attain said purpose, in the

non halogen fire retardancy electric wire and cable which made the insulator or the sheath contain a non halogen flame retarder, said insulator or said sheath mixes with the non halogen flame retarder below the 300 weight sections to rubber or the plastics 100 weight section, and offers the non halogen fire retardancy electric wire and cable characterize by be the constituent which carried out 0.1-10 weight section addition of a HINDA phenolic antioxidant and the thioether system antioxidant respectively. such an insulator or a sheath -- NOx and SOx etc. -- in the continuous duty under the particular status environment in which corrosive gas exists, it excels in endurance, and dependability becomes high extremely.

[0006] Moreover, a non halogen flame retarder is characterized by being the combination of one sort chosen from a metal hydroxide, a metal oxide compound, phosphorus compounds, a silicone compound, a boric-acid compound, a nitride, an expansibility graphite, and an in TEYUMESSENTO system flame retarder, or two sorts of compounds.

[0007]

[Embodiment of the Invention] Drawing 1 is drawing showing the cable by the gestalt of operation of this invention. What gathered the conductor 1 covered with the insulator 2 two or more under existence of mediation 6 is covered with a sheath 3.

[0008] To the non halogen fire retarding material which mixed with rubber or plastics, and a magnesium hydroxide, a sheath carries out extrusion molding of the constituent which carried out 0.1-10 weight section addition of a hindered phenolic antioxidant and the thioether system antioxidant respectively, and produces it.

[0009] As the rubber and plastics which are used for the non halogen fire retardancy electric wire and cable of this invention, all the things that do not contain the halogen matter in a polymer are included. As a rubber system ingredient, natural rubber, styrene butadiene rubber, a butadiene acrylonitrile copolymer, silicone rubber, acrylic rubber, etc. are mentioned, for example. As a plastics system ingredient, moreover, polyolefine (LDPE), for example, low density polyethylene, Straight chain-like low density polyethylene (LLDPE), straight chain-like super-low density polyethylene (VLDPE), A high-density-polyethylene (HDPE) and ethylene-methyl methacrylate copolymer (EMMA), An ethylene-methyl acrylate copolymer (EMA), an ethylene-ethyl acrylate copolymer (EEA), An ethylene-vinylacetate copolymer (EVA), an ethylene-glycidyl methacrylate copolymer, An ethylene-butene-1 copolymer, an ethylene-butene-hexene ternary polymerization object, An ethylene-propylene-diene ternary polymerization object (EPDM), an ethylene-octene copolymer (EOR), Ethylene copolymerization polypropylene, ethylene propylene rubber (EPR), The Polly 4-methyl-pentene -1, maleic-acid graft low density polyethylene, A hydrogenation styrene-butadiene copolymer (H-SBR), maleic-acid graft straight chain-like low density polyethylene, Ethylene and a carbon number A copolymer with the alpha olefin of 4-20, a maleic-acid graft ethylene-methyl acrylate copolymer, A maleic-acid graft ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-maleic-anhydride copolymer, An ethylene-ethyl acrylate-maleic-anhydride ternary polymerization object, the ethylene-propylene-butene-1 ternary polymerization object which uses butene-1 as a principal component, The ethylene-propylene-butene-1 ternary polymerization object which uses butene-1 as a principal component, Furthermore, both polypropylene, for example, isotactic polypropylene, or syndiotactic polypropylene, and gay polypropylene and the random polypropylene containing the copolymerization component of an ethylene system can be used.

[0010] Moreover, thermoplastic elastomer, i.e., a styrene system, an ester system, an urethane system, an amide system, and thermoplastic elastomer olefin are also mentioned.

[0011] A styrene thermoplastic elastomer is a styrene system block copolymer, and SBS (PS(polystyrene)-polybutadiene-PS), SIS (PS-polyisoprene-PS), SEBS (PS-polyethylene / butylene-PS), etc. are mentioned by the class of soft segment. Moreover, blend objects, such as these styrene system block copolymers, polypropylene (PP), etc., are also contained.

[0012] Ester system thermoplastic elastomer is a generic name, although it has polybutylene

terephthalate (PBT) and polyethylene terephthalate (PET) as a hard segment and it has an elasticity polyester copolymer as a soft segment, and it has the polyether ester copolymer with which a soft segment consists of a polytetramethylene glycol (PTMG) and a condensate of a terephthalic acid, and the polyester ester copolymer which used the poly caprolactone.

[0013] The hard segment of thermoplastic elastomer urethane is polyurethane, and has a polyester system and a polyether system according to the class of soft segment, and a caprolactone system, a horse mackerel peat system, and a polycarbonate system are further mentioned to a polyester system.

[0014] Amide system thermoplastic elastomer is the thermoplastic elastomer which used nylon 6, Nylon 66, Nylon 11, Nylon 12, etc. as the hard segment, and used a polyether and polyester as the soft segment.

[0015] Thermoplastic elastomer olefin is thermoplastic elastomer which uses polyolefin resin as a hard segment, and has a blend type and a copolymerization type. Here, a hard segment points out what is in 15 - 95% of the weight of the range among the polymer components of a constituent.

[0016] As a hard segment, crystalline polyolefine is required and polypropylene (PP), high density polyethylene (HDPE) or low density polyethylene (LDPE), straight chain-like low density polyethylene (LLDPE), etc. are mentioned. As a soft segment, the elastomer containing an ethylene propylene rubber (EPM), ethylene-propylene-diene ternary polymerization object (EPDM), acrylonitrile-butadiene copolymer (NBR), Hydrogenation NBR, ethylene-octene copolymer (EOR), ethylene-butene-1 copolymer (EBR), straight chain-like low-density-polyethylene (LLDPE), super-low-density-polyethylene (VLDPE), and ethylene-ethyl acrylate copolymer (EEA), an ethylene-vinylacetate copolymer (EVA), and a styrene component etc. is mentioned.

[0017] Moreover, there are what constructed the bridge partially with organic peroxide etc. in the above-mentioned soft segment, a thing which constructed the bridge completely in the soft segment distributed at the time of kneading (dynamic vulcanization).

[0018] As engineering plastics, a polyamide, a polycarbonate, Polybutylene terephthalate, polyethylene terephthalate, modified polyphenylene oxide, Polyether imide, polyamidoimide, polyphenylene sulfide, Polyether sulphone, a polyether ether ketone, and a polyether ketone are mentioned. The polyamide 46 which has flexibility comparatively, a polyamide 610, a polyamide 612, a polyamide 11, a polyamide 12, polybutylene terephthalate, There are polyphenylene oxide which denaturalized with the styrene system block copolymer, polyether imide, and a polyether ether ketone.

[0019] That from which the magnesium hydroxide ( $Mg_2(OH)$ ) used as a non halogen flame retarder used for this invention became the solid solution with other elements, such as a synthetic magnesium hydroxide, a natural water magnesium oxide which ground the natural ore; nickel, and zinc, is mentioned. The amount of mixing of a magnesium hydroxide was specified below in the 300 weight sections to the resin 100 weight section concerned because a mechanical property would fall sharply, if the 300 weight sections were exceeded. In addition, a mechanical strength, dispersibility, and the mean particle diameter of a magnesium hydroxide measured with the laser type particle-size-distribution meter from the fire-resistant point is [ 10% or less of thing ] more suitable for a coarse-grained fraction 10 micrometers or more. It is also possible to carry out surface treatment of these particle front faces in consideration of a water resisting property according to a conventional method with a fatty acid, a fatty-acid metal salt, a silane system coupling agent, a titanate system coupling agent or acrylic resin, and phenol resin.

[0020] As a hindered phenolic antioxidant used for this invention 1, 1, 3-tris (the 2-methyl-4-hydroxy-5-3rd butylphenyl) butane, 4 and 4'-butylidenebis - (the 3-methyl-6-3rd butylphenol), 2, 2 thio screw (the 4-methyl-6-3rd butylphenol), n-octadecyl-3-(3rd butylphenyl of 4'-hydroxy-3', 5'-G) propionate, Tetrakis-(methylene-3-(3', 5'-G tertiary

butyl -4'-hydroxyphenyl) propionate) methane, Triethylene glycol-screw - (3-(3-tertiary butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate), 6-(4-hydroxy - 3, 3rd butylanilino of 5-G)-2, 4-screw-octylthio-1,3,5-triazine, Tris -(3, 5-G tertiary butyl-4-hydroxybenzyl)- Isocyanurate, A : Bis(3, 5-G tertiary butyl-4-hydroxybenzyl phosphonic acid ethyl) calcium, B: Polyethylene wax (50%), 3, 5-G tertiary butyl-4-3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate diethylester, a hindered phenol, a hindered bisphenol, etc. are mentioned.

[0021] Moreover, as a thioether system anti-oxidant, there are dilauryl thiodipropionate, distearyl-thio JIPURIPIONETO, dimyristyl -3, a - thiodipropionate and pentaerythritol-tetrakis - (beta-lauryl-thiopropionate), dilauryl thiodipropionate, beta-alkylthio ester-propionate, sulfur-containing ester system compound, and 3 '1, 1'-thio screw (2-naphthol), etc.

[0022] The addition of these hindered phenolic antioxidant and a thioether system antioxidant was respectively restricted to 0.1 - 10 weight section because a fire-resistant fall and bleeding would be produced under in the 0.1 weight sections, if the effectiveness of antioxidizing was low and exceeded 10 weight sections.

[0023] In this invention, for example, a metal hydroxide, a metal oxide compound, phosphorus compounds, a silicone compound, a boric-acid compound, a nitride, an expansibility graphite, an in TEYUMESSENTO system flame retarder, etc. may be used in addition to the magnesium hydroxide as a non halogen flame retarder.

[0024] As a metal hydroxide system flame retarder, an aluminum hydroxide (aluminum<sub>3</sub> (OH)), a hydrotalcite, a calcium aluminates hydrate, a calcium hydroxide, a barium hydroxide, hard clay, etc. can be mentioned.

[0025] As a gold oxide group compound, magnesium oxide, antimony oxide, an aluminum oxide, etc. can be mentioned.

[0026] As phosphorus compounds, red phosphorus, phosphate ester, FOSUFONETO, FOSUFO linen, polyphosphoric acid ammonium, etc. can be mentioned. Especially addition of red phosphorus has large effectiveness on a fire-resistant disposition.

[0027] As a silicone compound, the compound rubber of silicone gum, silicone powder, silicone oil, silicone graft polyolefine, polyorganosiloxane, and acrylic rubber etc. is mentioned.

[0028] As a silicone compound, the compound rubber of silicone gum, silicone powder, silicone oil, silicone graft polyolefine, polyorganosiloxane, and acrylic rubber etc. is mentioned.

[0029] As a boric-acid compound, boric-acid zinc, boric-acid calcium, boric-acid barium, metaboric acid barium, etc. are mentioned. Guanidine sulfamate, a melamine SHIANU rate, etc. are mentioned as a nitrogen flame retardant. An in TEYUMESSENTO system flame retarder is a flame retarder which consists of mixture of the component which foams at the time of combustion, and the component to solidify. A nitrogen system foaming agent is mentioned as a foaming component, and what has the high decomposition temperature of a tetrazole compound etc. (300 degrees C or more) is desirable. The above-mentioned Lynn system, a silicone system, a boric-acid compound system, and a nitrogen flame retardant are begun as a solidification component, and polyhydric alcohol, such as pentaerythritol, carbon black, a silica, zinc, stannic acid zinc, the silicone insertion clay between layers, inorganic, or an organic pigment is mentioned.

[0030] Moreover, the bulking agent other than the above-mentioned ingredient can also be added. As a bulking agent, calcium-carbonate, software clay, hard clay, and baking clay, a silica, a zinc oxide, mica powder, molybdenum disulfide, a glass fiber, a glass bead, graphite, carbon black, etc. are mentioned. Among these, the scour lump by resin is easy and a calcium carbonate with few mechanical characteristic falls is suitable. There are a small synthetic calcium carbonate (precipitated calcium carbonate) of a particle and whiting which carried out machine grinding of the rough \*\*\*\*\* in a calcium carbonate, and whiting with sufficient kneading workability is more suitable.

[0031] It is also possible to carry out surface treatment of the various above-mentioned compounding agents according to a conventional method in consideration of a water resisting property with a fatty acid, a fatty-acid metal salt, a silane system coupling agent, a titanate system coupling agent or acrylic resin, and phenol resin.

[0032] In addition, additives, such as an antioxidant, lubricant, a surfactant, a softener, a plasticizer, an inorganic bulking agent, a compatibilizer, a stabilizer, a cross linking agent, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, and a coloring agent, can be added to these resin constituents if needed.

[0033]

[Example] The resin constituent and the electric wire, and the cable were produced in the following ways. Various resin constituents were kneaded and pelletized with 76mm 2 shaft kneading machine (Kobe Steel make) which carried out the preheating to 150 degrees C. Press forming of the pellet was carried out and it considered as the various samples for a trial. Moreover, the pellet was made into the charge of cable production material.

[0034] The electric wire was produced in the following ways. 2mm<sup>2</sup> The non halogen resin constituent shown in Table 1 was extruded using 90mm extruder to copper stranded wire circular compact-stranded wire, and the electric wire was produced. The evaluation result of examples 1-6 and the examples 1-4 of a comparison produced using the ingredient of Table 1 is shown in Table 1.

[0035] The cable was produced in the following ways. The above-mentioned 2mm<sup>2</sup> The non halogen resin constituent which shows an electric wire in Table 1 on the core opposite-twisted with polypropylene mediation was extruded as a sheath using 90mm extruder, and the cable was produced. The evaluation result of examples 7-9 and the examples 5-7 of a comparison produced using the ingredient of Table 1 is shown in Table 1.

[Table 1]

表1 材料の組成

種 類	電 線										ケ ー ブ ル									
	実 施 例					比 較 例					実 施 例					比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	7	8	9	5	6	7				
EEA (EA含量15%, MI 0.8)	100																			
EVA (酢酸ビニル含量15%, MI 1.5)		100						100			100	100								
EVA (酢酸ビニル含量28%, MI 6)			100			100			100					100						
LDPE (密度0.95g/cm <sup>3</sup> , MI 0.25)				100			100			100			100		100	100				
PBT *1					100															
ヒンダードフェノール系酸化防止剤 *2	0.1			5					10	11		0.1								
ヒンダードフェノール系酸化防止剤 *3		10	10	5	2	0.1					5		10			5				
チオエーテル系酸化防止剤 *4	10	0.1	10	10	4	0.1		10		11	5	0.1	10		5					
2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン							2							10	5	5				
メルカプトベンズイミダゾール							4								10					
合成水酸化マグネシウム、脂肪族処理、粒径1μm					1			100	310		50			300						
天然水酸化マグネシウム、脂肪族処理、粒径5μm	10	10	300	50			50			50		5	300		300	300				
水酸化アルミニウム、脂肪族処理、粒径1μm	100	100		50	50	120	50				100	100								
Ni 固溶水酸化マグネシウム *5				50			50	50		10	10									
メラミンジアスレート	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10				
カーボンブラック	2	2	2	2			2	2	2	2	2	2	2	2	2	2				
耐熱試験	優	優	優	優	優	優	不可	不可	不可	優	優	優	優	不可	不可	不可				
Mgイオン析出量 (μg/cm <sup>2</sup> )	0.0>	0.0>	0.1	0.0>	0.0>	0.0>	3.2	5.8	12.5	0.0>	0.0>	0.0>	0.1	10.6	14.8	17.5				
燃焼試験 延焼時間 (秒)	11	10	2	8	12	7	5	5	1	60<	2	7	2	2	2	2				
判 定	優	優	優	優	優	優	優	優	優	不可	優	優	優	優	優	優				

- \*1 5010TRXA (東レ)
- \*2 イルガノックス (チバガイギー)
- \*3 アデカスタブAO-18 (旭電化)
- \*4 アデカスタブAO-412S (旭電化)
- \*5 ファインマクスNT (TMG)

[0036] Evaluation of an electric wire or a cable was performed by the approach shown below.  
 [0037] (1) The electric wire and cable which carried out corrosion resistance gas test

production were put into the desiccator, and 500 ppm diacid-ized Chisso (NO<sub>2</sub>) gas was exposed for seven days on condition that 20 degrees C and 50% of humidity RH. then, a cable -- the constant temperature of 40 degrees C and 90%RH -- visual observation of the condition on an electric wire and the front face of a cable was carried out after 1-hour neglect at the constant humidity chamber. That by which many good and dew condensation were observed in that by which A and dew condensation were observed very small in that by which dew condensation was not observed on a front face was made improper.

[0038] (2) In order to check the relation between the quantitative-analysis surface condensation of magnesium ion, and the amount of generation of the ionicity matter which the magnesium compound was invaded with high-concentration corrosive gas, and was generated, the quantum of the surface magnesium ion was carried out. It wiped off with the gauze which cut from the cable sheath and washed well the affix on the front face of a sheath of \*\*\*\*\* fixed area with pure water. The gauze which wiped off the affix was put into the beaker and about 50ml of pure water was added. The volume was set at 100ml after filtration with the filter, and it considered as the sample for analysis. Magnesium quantitative analysis was carried out with plasma inductive-coupling (ICP) spectrographic analysis equipment (Hitachi--4000 mold).

[0039] (3) The inclination combustion test was performed 60 degrees which followed JIS C 3005 in the electric wire or cable which carried out fire-resistant production. The spread-of-a-fire time amount after removing flame was measured. Among five trials, the greatest thing was made into measured value, A and less than [ more than 15 second 60 second ] were made into good, and spread-of-a-fire time amount made improper what spread 60 seconds or more for what extinguished the fire in less than 15 seconds.

[0040] the magnesium ion which all generated the examples 1-6 of the electric wire which used the anti-oxidant system by this invention, and the examples 7-9 of a cable on the front face so that clearly from Table 1 -- a minute amount -- or it completely detects -- not having -- a surface join -- open extent was also very small, or since there was no generating of dew condensation, it turned out that it excels in the endurance over corrosive gas.

[0041] On the other hand, magnesium ion generated many examples 1-3 of a comparison of an electric wire, and examples 5-7 of a comparison of a cable on the front face of an electric wire and a cable with corrosive gas, and they resulted in causing remarkable surface condensation by this. Moreover, since, as for the example 4 of a comparison of an electric wire, the antioxidant exceeded the amount of conventions, fire retardancy fell sharply.

[0042]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the insulator of an electric wire, or the sheath of a cable Since it mixed with the non halogen flame retarder below the 300 weight sections to rubber or the plastics 100 weight section and the hindered phenolic antioxidant and the thioether system antioxidant were produced with the constituent which carried out 0.1-10 weight section addition respectively, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> In the continuous duty under the particular status environment in which corrosive gas exists, it excelled in endurance, and the very reliable the non halogen flame retardant cable and the cable were able to be obtained.

[0043] therefore, the case where it is used for an automobile and a car when wiring in the closed space where electric contact, such as a switchboard and a transformation facility room, exists especially, and using the electric wire and cable by this invention as a lead wire -- like - local -- high-concentration NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> etc. -- it is suitable for use in case there is a possibility that it may be put to corrosive gas.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-324442

(P2002-324442A)

(43) 公開日 平成14年11月8日 (2002. 11. 8)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)	
H 0 1 B	7/295	C 0 8 K	3/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K	3/00		5/00	5 G 3 0 3
	5/00		5/13	5 G 3 0 5
	5/13		5/372	5 G 3 1 5
	5/372	C 0 8 L	101/00	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2001-130092(P2001-130092)

(22) 出願日 平成13年4月26日 (2001. 4. 26)

(71) 出願人 000005120

日立電線株式会社

東京都千代田区大手町一丁目6番1号

(72) 発明者 木村 一史

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立

電線株式会社総合技術研究所内

(72) 発明者 中山 明成

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立

電線株式会社総合技術研究所内

(74) 代理人 100071526

弁理士 平田 忠雄

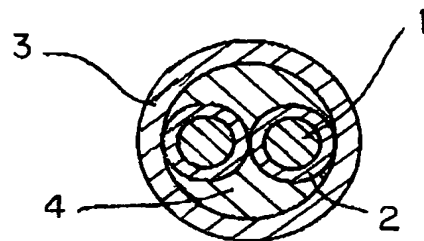
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ノンハロゲン難燃電線・ケーブル

(57) 【要約】

【課題】 NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>等の腐食性ガスに対する耐久性に優れたノンハロゲン難燃電線・ケーブルを得ることを目的とする。

【解決手段】 絶縁体2で被覆した導体1を介在4の存在下、複数本集合し、さらにシース3で被覆したノンハロゲン難燃性電線・ケーブルにおいて、シース3は、ゴムまたはプラスチック100重量部に対し300重量部以下のノンハロゲン難燃剤を混和し、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とチオエーテル系酸化防止剤とを各々0.1～10重量部添加した組成物で構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 絶縁体またはシースにノンハロゲン難燃剤を含有させたノンハロゲン難燃電線・ケーブルにおいて、

前記絶縁体または前記シースは、ゴムまたはプラスチック100重量部に対し300重量部以下のノンハロゲン難燃剤を混和し、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とチオエーテル系酸化防止剤とを各々0.1～10重量部添加した組成物であることを特徴とするノンハロゲン難燃電線・ケーブル。

【請求項2】 前記ノンハロゲン難燃剤は、金属水酸化物、酸化金属化合物、リン化合物、シリコン化合物、ホウ酸化合物、窒素化合物、膨張性黒鉛、インテュメッセント系難燃剤から選択される1種または2種の化合物の組み合わせであることを特徴とする請求項1に記載のノンハロゲン難燃電線・ケーブル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は耐環境性、特にオゾンやチン酸化物( $\text{NO}_x$ )、イオウ酸化物( $\text{SO}_x$ )などの腐食性ガスに対する耐久性に優れたノンハロゲン難燃電線・ケーブルに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、ポリ塩化ビニルやハロゲン系難燃剤を使用しない環境負荷の小さなノンハロゲン難燃性電線・ケーブルは、いわゆるエコ電線・ケーブルとして急速に普及している。これらのノンハロゲン難燃性電線・ケーブルは、電線の絶縁体またはケーブルのシースとしてポリオレフィンに水酸化マグネシウムをはじめとするノンハロゲン難燃剤を多量に混和した樹脂組成物が用いられているのが一般的である。

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来のノンハロゲン難燃剤を多量に混和した樹脂組成物が用いられているノンハロゲン難燃性電線・ケーブルによると、特に配電盤、変電設備室等の電気接点の存在する密閉空間内に配線される場合、口出線として使用される場合または自動車・車両に使用される場合、局所的に高濃度の $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ などの腐食性ガスに曝された場合、多湿環境下電線・ケーブルの表面にべとつきが生じ、また、高温多湿環境下結露が生じるという問題があった。これは、水酸化マグネシウムが、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ などの腐食性ガスと反応すると硝酸マグネシウムや硫酸マグネシウムを生成し、これらが空気中の水分を吸収するためにべとつきや結露を生じるためである。

【0003】また、電線・ケーブルの表面が乾燥すると、生成した硝酸マグネシウムや硫酸マグネシウムの結晶が表面に残留して電線・ケーブルの外観の低下を招く、という問題があった。

【0004】したがって、本発明の目的は、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 等の腐食性ガスに対する耐久性に優れたノンハロゲ

ン難燃性電線・ケーブルを提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記目的を達成するために、絶縁体またはシースにノンハロゲン難燃剤を含有させたノンハロゲン難燃電線・ケーブルにおいて、前記絶縁体または前記シースは、ゴムまたはプラスチック100重量部に対し300重量部以下のノンハロゲン難燃剤を混和し、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とチオエーテル系酸化防止剤とを各々0.1～10重量部添加した組成物であることを特徴とするノンハロゲン難燃電線・ケーブルを提供する。このような絶縁体またはシースは、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 等の腐食性ガスが存在する特殊環境下での連続使用において耐久性に優れ、極めて信頼性が高くなる。

【0006】また、ノンハロゲン難燃剤は、金属水酸化物、酸化金属化合物、リン化合物、シリコン化合物、ホウ酸化合物、窒素化合物、膨張性黒鉛、インテュメッセント系難燃剤から選択される1種または2種の化合物の組み合わせであることを特徴とする。

## 【0007】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の実施の形態によるケーブルを示す図である。絶縁体2で被覆された導体1を介在6の存在下、複数本集合したものをシース3で被覆したものである。

【0008】シースは、ゴムまたはプラスチックと水酸化マグネシウムを混和したノンハロゲン難燃材料にヒンダードフェノール系酸化防止剤とチオエーテル系酸化防止剤とを各々0.1～10重量部添加した組成物を押出成形して作製する。

【0009】本発明のノンハロゲン難燃電線・ケーブルに用いるゴム及びプラスチックとしては、ポリマ中にハロゲン物質を含まないあらゆるものを含む。ゴム系材料としては、例えば天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンアクリロニトリルコポリマ、シリコンゴム、アクリルゴムなどが挙げられる。また、プラスチック系材料としては、ポリオレフィン、例えば、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、直鎖状超低密度ポリエチレン(VLDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、エチレン-メチルメタクリレート共重合体(EMMA)、エチレン-メチルアクリレート共重合体(EMA)、エチレン-エチルアクリレート共重合体(E EA)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(E VA)、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ブテン-ヘキセン三元共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体(EPDM)、エチレン-オクテン共重合体(EOR)、エチレン共重合ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体(EPR)、ポリ-4-メチルペンテン-1、マレイン酸グラフト低密度ポリエチレン、水素添加スチレン-ブタジ

エン共重合体(H-SBR)、マレイン酸グラフト直鎖状低密度ポリエチレン、エチレンと炭素数が4~20の $\alpha$ オレフィンとの共重合体、マレイン酸グラフトエチレン-メチルアクリレート共重合体、マレイン酸グラフトエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸三元共重合体、ブテン-1を主成分とするエチレン-プロピレン-ブテン-1三元共重合体、ブテン-1を主成分とするエチレン-プロピレン-ブテン-1三元共重合体、さらにポリプロピレン、例えばアイソタクチックポリプロピレンまたはシンジオタクチックポリプロピレン、ホモポリプロピレン、エチレン系の共重合成分を含むランダムポリプロピレンのいずれも使用できる。

【0010】また、熱可塑性エラストマーすなわち、スチレン系、エステル系、ウレタン系、アミド系、オレフィン系熱可塑性エラストマーも挙げられる。

【0011】スチレン系熱可塑性エラストマーはスチレン系ブロック共重合体のことであり、ソフトセグメントの種類により、SBS(PS(ポリスチレン)-ポリブタジエン-PS)、SIS(PS-ポリイソブレン-PS)、SEBS(PS-ポリエチレン/ブチレン-PS)などが挙げられる。またこれらのスチレン系ブロック共重合体とポリプロピレン(PP)等のブレンド物も含まれる。

【0012】エステル系熱可塑性エラストマーは、ハードセグメントとしてポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)を、ソフトセグメントとして軟質ポリエステル共重合体を有するものの総称であり、ソフトセグメントがポリテトラメチレングリコール(PTMG)とテレフタル酸の縮合物からなるポリエーテル・エステル共重合体や、ポリカプロラク톤を使用したポリエステル・エステル共重合体がある。

【0013】ウレタン系熱可塑性エラストマーのハードセグメントは、ポリウレタンであり、ソフトセグメントの種類によりポリエステル系、ポリエーテル系があり、さらにポリエステル系には、カプロラク톤系、アジペート系、ポリカーボネート系が挙げられる。

【0014】アミド系熱可塑性エラストマーは、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12などをハードセグメントとし、ポリエーテル、ポリエステルをソフトセグメントとした熱可塑性エラストマーである。

【0015】オレフィン系熱可塑性エラストマーは、ポリオレフィン樹脂をハードセグメントとする熱可塑性エラストマーであり、ブレンドタイプと共重合タイプがある。ここでは、ハードセグメントが組成物のポリマ成分のうち、15~95重量%の範囲にあるものを指す。

【0016】ハードセグメントとしては、結晶性のポリ

オレフィンが必要であり、ポリプロピレン(PP)または高密度ポリエチレン(HDPE)または低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)などが挙げられる。ソフトセグメントとしては、エチレン-プロピレン共重合体(EPM)、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体(EPDM)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(NBR)、水素添加NBR、エチレン-オクテン共重合体(EOR)、エチレン-ブテン-1共重合体(EBR)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超低密度ポリエチレン(VLDPE)、エチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、スチレン成分を含むエラストマーなどが挙げられる。

【0017】また、上記ソフトセグメントを有機過酸化物質などで部分的に架橋したもの、混練時に分散されたソフトセグメントを完全に架橋(動的加硫)したものなどがある。

【0018】エンジニアリングプラスチックとして、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、変性ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンが挙げられ、比較的可とう性のあるポリアミド46、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリブチレンテレフタレート、スチレン系ブロック共重合体で変性されたポリフェニレンオキシド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトンがある。

【0019】本発明に用いるノンハロゲン難燃剤として用いる水酸化マグネシウム( $Mg(OH)_2$ )は、合成水酸化マグネシウム、天然鉱石を粉砕した天然水酸化マグネシウム、ニッケルや亜鉛など他の元素との固溶体となったものなどが挙げられる。水酸化マグネシウムの混和量は当該樹脂100重量部に対し、300重量部以下に規定したのは、300重量部を超えると機械的特性が大幅に低下するからである。なお、水酸化マグネシウムは機械的強度、分散性、難燃性の点からレーザー式粒度分布計により測定した平均粒子径が $10\mu m$ 以上の粗粒分が10%以下のものがより好適である。耐水性を考慮して、これらの粒子表面を常法に従って脂肪酸、脂肪酸金属塩、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤またはアクリル樹脂、フェノール樹脂で表面処理することも可能である。

【0020】本発明に使用するヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第3ブチルフェニル)ブタン、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-第3ブチルフェノール)、2, 2-チオビス(4-メチル-6-

10

20

30

40

50

第3ブチルフェノール)、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-第3ブチルフェニル)プロピオネート、テトラキス-(メチレン-3-(3', 5'-ジ-第3ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、トリエチレングリコール-ビス-(3-(3'-第3ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、6-(4-ヒドロキシ-3, 5'-ジ-第3ブチルアニリン)-2, 4-ビス-オクチル-チオ-1, 3, 5-トリアジン、トリス-(3, 5'-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、A:ビス(3, 5'-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、B:ポリエチレンワックス(50%)、3, 5'-ジ-第3ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート-ジエチルエステル、ヒンダードフェノール、ヒンダードビスフェノールなどが挙げられる。

【0021】また、チオエーテル系酸化防止剤としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β-ラウリルチオプロピオネート)、チオジプロピオン酸ジラウリル、β-アルキルチオエステルプロピオネート、含硫黄エステル系化合物、1, 1'-チオビス(2-ナフトール)等がある。

【0022】これらヒンダードフェノール系酸化防止剤およびチオエーテル系酸化防止剤の添加量を各々0.1~10重量部に制限したのは、0.1重量部未満では酸化防止の効果が低く、また、10重量部を超えると難燃性の低下や、ブリードを生じるからである。

【0023】本発明において、ノンハロゲン難燃剤としての水酸化マグネシウム以外に、例えば金属水酸化物、酸化金属化合物、リン化合物、シリコン化合物、ホウ酸化合物、窒素化合物、膨張性黒鉛、インテュメッセント系難燃剤等を使用してもよい。

【0024】金属水酸化物系難燃剤としては水酸化アルミニウム(A1(OH)<sub>3</sub>)、ハイドロタルサイト、カルシウムアルミネート水和物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、ハードクレ-等を挙げることができる。

【0025】酸化金属化合物としては、酸化マグネシウム、酸化アンチモン、酸化アルミニウム等を挙げることができる。

【0026】リン化合物としては赤リン、フォスフェートエステル、フォスフォネート、フォスフォリネン、ポリ燐酸アンモニウム等を挙げることができる。特に赤リンの添加は難燃性向上に効果が大きい。

【0027】シリコン化合物としてはシリコンガム、シリコンパウダー、シリコンオイル、シリコングラフトポリオレフィン、ポリオルガノシロキサンとアクリルゴムとの複合ゴムなどが挙げられる。

【0028】シリコン化合物としてはシリコンガ

ム、シリコンパウダー、シリコンオイル、シリコングラフトポリオレフィン、ポリオルガノシロキサンとアクリルゴムとの複合ゴムなどが挙げられる。

【0029】ホウ酸化合物としては、ホウ酸亜鉛、ホウ酸カルシウム、ホウ酸バリウム、メタホウ酸バリウムなどが挙げられる。窒素系難燃剤としては、スルファミン酸グアニジン、メラミンシアヌレートなどが挙げられる。インテュメッセント系難燃剤は、燃焼時に発泡する成分と固化する成分の混合物からなる難燃剤である。発泡成分として窒素系発泡剤が挙げられ、テトラゾール化合物などの分解温度の高いもの(300℃以上)が好ましい。固化成分として上記リン系、シリコン系、ホウ酸化合物系、窒素系難燃剤をはじめ、ペンタエリスリトールなどの多価アルコール、カーボンブラック、シリカ、亜鉛、錫酸亜鉛、層間シリコン挿入クレ-、無機または有機顔料などが挙げられる。

【0030】また、上記材料の他に、充填剤を添加することもできる。充填剤として、炭酸カルシウム、ソフトクレ-、ハードクレ-、焼成クレ-、シリカ、酸化亜鉛、マイカ粉、二硫化モリブデン、ガラス繊維、ガラスビーズ、グラファイト、カーボンブラックなどが挙げられる。このうち、樹脂への練り込みが容易で機械特性低下の少ない炭酸カルシウムが好適である。炭酸カルシウムには粒子の小さい合成炭酸カルシウム(軽質炭酸カルシウム)と、粗晶石灰石を機械粉碎した重質炭酸カルシウムがあり、混練加工性の良い重質炭酸カルシウムがより好適である。

【0031】上記の各種配合剤を、耐水性を考慮し常法に従って脂肪酸、脂肪酸金属塩、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤またはアクリル樹脂、フェノール樹脂で表面処理することも可能である。

【0032】なお、これらの樹脂組成物には必要に応じて酸化防止剤、滑剤、界面活性剤、軟化剤、可塑剤、無機充填剤、相溶化剤、安定剤、架橋剤、紫外線吸収剤、光安定剤、着色剤等の添加物を加えることができる。

【0033】

【実施例】樹脂組成物および電線、ケーブルは以下の要領で作製した。各種樹脂組成物は150℃に予熱した76mm二軸混練機(神戸製鋼製)で混練、ペレット化した。ペレットをプレス成形し、各種試験用試料とした。また、ペレットをケーブル作製用材料とした。

【0034】電線は以下の要領で作製した。2mm<sup>2</sup>の銅撚り線円形圧縮導体に表1に示すノンハロゲン樹脂組成物を90mm押出機を用いて押し出し、電線を作製した。表1の材料を用いて作製した実施例1~6、比較例1~4の評価結果を表1に示す。

【0035】ケーブルは以下の要領で作製した。上記2mm<sup>2</sup>の電線をポリプロピレン介在とともに対撚りしたコアの上に、表1に示すノンハロゲン樹脂組成物を90mm押出機を用いてシースとして押し出し、ケーブルを作

製した。表1の材料を用いて作製した実施例7～9、比較例5～7の評価結果を表1に示す。 \* 【表1】

表1 材料の組成

種類	電線										ケーブル						
	実施例					比較例					実施例						
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	7	8	9	5	6	7	
EAA (EA含量15%, MI 0.8)	100											100					
EVA (酢酸ビニル含量15%, MI 1.5)		100						100									
EVA (酢酸ビニル含量28%, MI 6)			100			100			100					100			
LDPE (密度0.955g/cm <sup>3</sup> , MI 0.25)				100			100			100			100		100	100	
PBT *1					100												
ヒンダードフェノール系酸化防止剤 *2	0.1			5					10	11		0.1					
ヒンダードフェノール系酸化防止剤 *3		10	10	5	2	0.1					5		10			5	
チオエーテル系酸化防止剤 *4	10	0.1	10	10	4	0.1		10		11	5	0.1	10		5	5	
2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン							2							10	5	5	
メルカプトベンズイミダゾール							4							10			
合成水酸化マグネシウム、脂質処理、粒径1μm					1			100	310		50			300			
天然水酸化マグネシウム、脂質処理、粒径5μm	10	10	300	50			50			50		5	300		300	300	
水酸化アルミニウム、脂質処理、粒径1μm	100	100		50	50	120	50				100	100					
NI 固形水酸化マグネシウム *5				50			50	50		10	10						
メラミンジアレート	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
カーボンブラック	2	2	2	2			2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
熱安定剤																	
Mgイオン析出量 (μg/cm <sup>2</sup> )	0.0D	0.0D	0.1	0.0D	0.0D	0.0D	3.2	5.8	12.5	0.0D	0.0D	0.0D	0.1	10.6	14.8	17.5	
燃焼試験 燃焼時間 (秒)	11	10	2	8	12	7	5	5	1	60<	2	7	2	2	2	2	
判定	優	優	優	優	優	優	優	優	優	不可	優	優	優	優	優	優	優

- \* 1 5010TRXA (東レ)
- \* 2 イルガノックス (チバガイギー)
- \* 3 アデカスタブAO-18 (旭電化)
- \* 4 アデカスタブAO-412S (旭電化)
- \* 5 ファインマグSNT (TMG)

【0036】電線またはケーブルの評価は以下に示す方法で行った。

【0037】(1) 耐腐食性ガス試験

作製した電線、ケーブルをデシケータに入れ、20℃、湿度50%RHの条件で500ppmの二酸化チッソ(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)ガスを7日間曝露した。その後、ケーブルを

40℃、90%RHの恒温恒湿槽に1時間放置後、電線、ケーブル表面の状態を目視観察した。表面に結露が観察されなかったものを優、結露が微量に観察されたものを良、結露が多く観察されたものを不可とした。

【0038】(2) マグネシウムイオンの定量分析  
表面結露と、高濃度の腐食性ガスによりマグネシウム化合物が侵されて生成したイオン性物質の生成量との関係を確認するため、表面のマグネシウムイオンを定量した。ケーブルシースから切り取った一定面積のシース表面の付着物を純水で良く洗浄したガーゼで拭き取った。付着物を拭き取ったガーゼをビーカーに入れ、純水約50mlを加えた。フィルターでろ過後、100mlに定容して分析用試料とした。プラズマ誘導結合(ICP)発光分析装置(日立製作所; P-4000型)によりマグネシウム定量分析を行った。

【0039】(3) 難燃性  
作製した電線またはケーブルをJISC3005に従った60度傾斜燃焼試験を行った。炎を取り去った後の延焼時間を測定した。5回の試験のうち延焼時間が最大のものを測定値とし、15秒未満で消火したものを優、15秒以上60秒未満を良、60秒以上延焼したものを不可とした。

【0040】表1から明らかなように、本発明による酸化防止剤系を使用した電線の実施例1～6およびケーブルの実施例7～9は、いずれも表面に生成したマグネシウムイオンが微量かまたは全く検出されず、表面結露の程度も微量かまたは結露の発生がないことから、腐食性ガスに対する耐久性に優れることが分った。

【0041】一方、電線の比較例1～3およびケーブル\*

\*の比較例5から7は腐食性ガスにより電線、ケーブルの表面にマグネシウムイオンが多く生成し、これにより著しい表面結露を招く結果となった。また、電線の比較例4は酸化防止剤が規定量を超えたため難燃性が大幅に低下した。

【0042】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、電線の絶縁体またはケーブルのシースは、ゴムまたはプラスチック100重量部に対し300重量部以下のノンハロゲン難燃剤を混和し、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とチオエーテル系酸化防止剤とを各々0.1～10重量部添加した組成物で作製したため、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>の腐食性ガスが存在する特殊環境下での連続使用において耐久性に優れ、極めて信頼性の高いノンハロゲン難燃性電線・ケーブルを得ることができた。

【0043】したがって、本発明による電線・ケーブルを、特に配電盤、変電設備室等の電気接点の存在する密閉空間内に配線する場合、口出線として使用する場合または自動車・車両に使用する場合のように、局所的に高濃度のNO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>などの腐食性ガスに曝されるおそれがある場合の使用に適している。

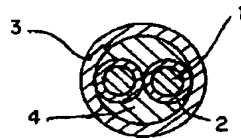
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態によるケーブルを示す図である。

【符号の説明】

- 1 導体
- 2 絶縁体
- 3 シース
- 4 介在

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 0 8 L 101/00

H 0 1 B 3/00

A

H 0 1 B 3/28

3/28

F

3/28

3/44

G

3/44

M

P

7/34

B

(7)

特開 2002-32442

(72)発明者 杉田 敬祐  
茨城県日立市日高町 5 丁目 1 番 1 号 日立  
電線株式会社総合技術研究所内  
(72)発明者 渡辺 清  
茨城県日立市日高町 5 丁目 1 番 1 号 日立  
電線株式会社総合技術研究所内

F ターム(参考) 4J002 BB031 BB061 BB071 BB091  
BB121 BB151 BP011 CF061  
CF071 CK021 CL001 DE076  
DE126 DE146 DK006 EJ047  
EJ067 EU186 EV048 EV058  
EV257 EV266 EW046 FD077  
FD078 FD136 GQ01  
5G303 AA06 AB20 BA11 CA09 CB01  
CB02 CB03 CB06 CB17 CB24  
CB28 CB30 CB38  
5G305 AA02 AB25 BA15 CA01 CA47  
CB23 CB24 CB26 CC02 CC03  
CC04 CC20 CD09 DA23  
5G315 CA03 CB02 CB06 CC08 CD02  
CD13 CD14 CD17